

International Publication No. WO 01/99130 A1

R E C E I V E D
JUN 17 2003 **D**

KILYK & BOWERSOX, P.L.L.C.

Job No.: 397-93765

Ref.: 3600-351

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Co.
910 West Avenue, Austin, Texas, 78701

INTERNATIONAL PATENT OFFICE
WORLD ORGANIZATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY

International patent published on
the basis of the Patent Cooperation Treaty
INTERNATIONAL PUBLICATION NO. WO 01/99130

International Patent Classification ⁷ :	H 01 G 9/052
International Filing No.:	PCT/EP01/06525
International Filing Date:	June 8, 2001
International Publication Date:	December 27, 2001
Priority	
Date:	June 21, 2000
Country:	DE
No.:	100 30 387.0
Language of Submission:	German
Language of Publication:	German

CAPACITOR POWDER

Inventors; and Inventors/Applicants (only for US):	Karl-heinz Reichert [DE/DE] Am Stadtfeld 43 38304 Wolfenbüttel (DE) Christoph Schnitter [DE/DE] Soltgrund 3 31188 Holle-Sottrum (DE)
Applicant (for all designated states except US):	H. C. Starck GmbH [DE/DE] Im Schleeke 78-91 38642 Goslar (DE)
Agent:	Rüdiger Drope Bayer Aktiengesellschaft 51368 Leverkusen (DE)

Designated States (national):

AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

Designated States (regional):

ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Published

- With International Search Report.
- Publication will be repeated if changes to the claims are submitted before the end of the allotted period.

For an explanation of the two-letter codes and the other abbreviations, please refer to the explanations ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") at the start of each regular edition of the PCT Bulletin.

Abstract

The invention relates to capacitors, which contain vanadium, are based on niobium, and which comprise a BIAS-independent capacitance.

This invention concerns a powder for the production of electrolytic capacitors, in particular a powder for production of anodes for electrolytic capacitors.

The "earth acid" metals niobium and tantalum in particular are described in the literature as starting materials for the production of such capacitors. The capacitors are produced by sintering the finely divided powders to form pellets, producing a structure with high surface area, followed by anodic oxidation of the surface of these sintered elements to produce a

nonconductive insulating layer (dielectric) and application of the counterelectrode in the form of a layer of manganese dioxide or a conductive polymer. The particular suitability of the "earth acid" metal powders derives from the high relative dielectric constants of the pentoxides.

Only tantalum powder is currently of industrial importance for capacitor production. This is due on the one hand to the ability to manufacture finely divided tantalum powder with a batch-to-batch reproducibility manner and on the other hand to the fact that the insulating oxide layer of tantalum pentoxide has especially pronounced stability. This is possibly due to the fact that, in contrast to niobium, tantalum does not form a stable suboxide.

To be sure, the disadvantages of tantalum are becoming increasingly important in the course of the rapid development of microelectronics. Tantalum is among the rare metals (54th in natural frequency of elements in the earth's crust, at 2.1 g/t) with few workable deposits (only hard rock mining) and, moreover, tantalum ores contain only very low concentrations of tantalum. For example, the typical tantalum ores being mined today (for example, in Australia) frequently contain less than 0.1% Ta_2O_5 (about 300 ppm Ta).

On the other hand, niobium, which is situated above tantalum in the same group of the periodic system and is very similar in behavior to tantalum, is 10-12 times more common (33rd in natural frequency of elements in the earth's crust, at 24 g/t) and occurs in more readily workable deposits. Commercially the most important deposits are in Brazil (78% of world reserves), where ore containing over 3% Nb_2O_5 is strip mined. Other deposits are found in Canada, Nigeria and Zaire. Finally, the price of raw materials for niobium ore concentrates is distinctly lower than for tantalum ore concentrates and, moreover, is not subject to such severe fluctuations.

In addition, there is a natural limit of growth for the specific capacitances of tantalum powder that can be reached. To achieve higher capacitances C in the case of Ta powder, the specific surface has to become greater ($C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot A/d$), which for a given powder particle geometry involves size reduction of the particles. If the average particle size for an anodically generated dielectric layer in the nanometer range likewise lies in the nanometer range, regions of the metallic sintered element become "anodized through," i.e., in particular in thin regions such as sinter necks between two particles there is no longer any metallic conductivity present. In this way partial regions of the anode become inactive.

Moreover, the sensitivity of tantalum powders to oxidation increases sharply with increasing powder particle size and accordingly with an increase of the specific surface.

For these reasons and because of the clearly higher dielectric constant of niobium ($\epsilon_r \sim 42$) compared to tantalum ($\epsilon_r \sim 27$), it has been the goal of many researchers to develop niobium

capacitors. However, the use of niobium capacitors up to now has remained restricted to the range of low specific capacitances with low specific surfaces and lower quality.

One reason for this is that pure niobium has two disadvantages over tantalum with regard to capacitor applications. For one thing the tendency of the anodically produced oxide film to field crystallization is more highly pronounced than with tantalum. The radial growth rate of crystalline areas is specifically 1000 times greater than for tantalum under the same anodization conditions (N. F. Jackson, J. C. Hendy, *Electrocomponent Science & Techn.* 1974, 1, 27-37), which can, however, for the most part be suppressed by conducting anodization at lower temperatures (Y. Pozdeev: "Comparison of tantalum and niobium solid electrolytic capacitors" TIC 1997; films must be amorphous; crystalline regions in the film have elevated conductivity). The other disadvantage concerns the greater sensitivity of anodically produced Nb₂O₅ films to heat treatment.

One step in the production of solid electrolytic capacitors is the application of the semiconductive cathode material MnO₂. This takes place by immersing the anode bodies in manganese nitrate solutions to produce a thin MnNO₃ layer, which is then thermally decomposed to MnO₂. Here the Ta-Ta₂O₅ system is subjected to temperatures between 250 and 450°C for 10-30 min. This heat treatment can, however, lead to an increase of the dependency of the capacitance on frequency, temperature and bias. The fact that at temperatures over 300°C the tantalum substrate can withdraw oxygen atoms from the anodically produced tantalum oxide layer, which leads to an exponential gradient of oxygen holes in the oxide film, is seen as a cause of this. These holes cause a shift in the conductive behavior of the oxide film from a dielectric to an n-semiconductor or, if the holes are present in a sufficiently high concentration, to a conductor. This is shown schematically in Figure 1. The critical conductivity σ_0 separates the insulating from the conducting part of the oxide film. If the temperature is elevated, the semiconducting layer in the oxide film spreads and the effective insulating layer becomes thinner. Independent of the temperature dependency of the dielectric constant, this gives rise to an increase of the capacitance. In such a case the application of an anodic bias voltage causes electrons to flow from the holes into the tantalum metal. This results in the formation of an electric double layer, which is defined on the metal side by electrons at the interface and on the semiconductor side by the positive space charge in a boundary layer that is depleted of charge carriers (Schottky-Mott barrier). This causes the increase of the conductivity gradient to be even greater and results in an increase of the effective thickness of the dielectric, but which, in accordance with $C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot A/d$, is accompanied by a decrease of the capacitance.

While anodically produced oxide films on tantalum are dielectric and do not exhibit semiconducting regions until higher temperatures are reached, anodically produced oxide films

on niobium already behave like n-type semiconductors at room temperature (A. D. Modestov, A. D. Dadydov, *J. Electroanalytical Chem.* 1999, 460, pp. 214-225) and exhibit a Schottky barrier at the Nb_2O_5 /electrolyte interface (K. E. Heusler, M. Schulze, *Electrochim. Acta* 1975, 20, p. 237; F. Di Quarto, S. Piazza, C. Sunseri, *J. Electroanalytical Chem.* 1990, 35, p. 99). The reason for this could be that niobium, in contrast to tantalum, forms various stable suboxides. For example, it is known from the literature that with oxide films on niobium only the outer layer consists of $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ (M. Grundner, J. Halbritter, *J. Appl. Phys.* 1980, 51(1), pp. 397-405), which moreover is not really stoichiometrically composed and has an excess of oxygen x . Between the $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ layer and the niobium metal substrate there is a layer of NbO, since this is the thermodynamically stable phase in contact with the oxygen-saturated niobium metal, and not the pentoxide as in the case of tantalum (K. E. Heusler, P. Schlüter, *Werkstoffe & Korrosion* 1969, 20(3), pp. 195-199).

The oxygen content of the surface passive layer in the case of niobium is about 3500 to 4500 ppm per m^2 specific surface. When Nb anodes are sintered, the oxygen of the surface passive layer diffuses into the metal and becomes uniformly distributed there. In this case the thickness of the NbO layer also increases in proportion to the surface of the powder that is used, which can be followed very easily by X-ray diffraction on sintered niobium anodes. In an extreme case, when there is a very high specific surface and thus very high oxygen content in the powder, this results in the anode body chiefly consisting of NbO and no longer of niobium metal after sintering. However, in contrast to tantalum, this increase of oxygen does not become felt in a significant increase of the leakage current of anodes of such powders.

Another point is that the MnO_2 cathode operating as solid electrolyte acts as an oxygen donor and can compensate the oxygen deficiency in the $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ layer. However, this is not a steady process, since as this happens lower, nonconductive manganese oxide phases (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO) arise in the vicinity of the $\text{MnO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ interface and these suppress further oxygen diffusion from the MnO_2 cathode to the semiconducting $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ layer. This leads to an increase of the number of holes x , to accelerated increase of leakage current and finally to failure of the capacitor (Y. Pozdeev in *Carts-Europe '97: 11th European Passive Components Symposium*). For this reason niobium capacitors should have a clearly lower lifetime than tantalum capacitors.

This semiconducting behavior of the anodically produced barrier layer on niobium has the consequence that to measure the correct capacitance values of niobium anodes that will be achieved subsequently in the finished capacitor it is necessary to apply a positive bias to them, since otherwise it will not be possible to obtain a sound measurement and values that are much too high will be mistakenly obtained.

By comparison measurements of the capacitance of anodes of niobium metal, niobium(II) oxide and also niobium/tantalum alloys (90:10, 80:20, 70:30) and those of capacitors made from these materials, it was established that an anodically applied bias voltage of ≥ 1.5 V is necessary in order to measure correct capacitance values for the anodes that are correct and will also be repeated subsequently in the finished capacitor and that capacitances of such anodes measured without the applied bias voltage will be 3-4 times higher than ones measured with a bias voltage of at least 1.5 V, thus false values will be mistakenly obtained. Accordingly, for the specific leakage current with reference to capacitances measured without bias values result that are 3-4 times lower than the actual specific leakage current.

A very important characteristic for the suitability of a powder as capacitor material is its chemical purity, since both metallic as well as nonmetallic contaminants can lead to defects in the dielectric layer or to lower stability of it. In particular, the elements Na, K, Fe, Cr, Ni and C should be viewed as critical for the leakage current of tantalum anodes. Through the continuous improvement of Ta powders these contaminants today are at the vicinity of the detection limits with the powders produced by sodium reduction of K_2TaF_7 .

The corresponding process via K_2NbF_7 in contrast is not available for the production of highly pure niobium powders, since the retort material becomes partially dissolved because of the high corrosivity of the corresponding heptafluoroniobate salts and the resulting niobium powders are highly contaminated with Fe, Cr, Ni, etc. Furthermore, the so-called EB powders, which are produced by embrittlement of an electron beam melted niobium ingot with hydrogen, grinding, and subsequent dehydration are also unsuitable for the production of high capacitance in the capacitors. If the grinding just described is carried out in an attrition mill under alcohols, for example, one obtains niobium flakes, which, however, mostly have a very high degree of metallic contaminants like Fe, Cr, Ni and C that become incorporated into the niobium powder in the grinding process through mechanical alloying and subsequently can no longer be washed out with mineral acids.

However, the niobium powders obtained by two-stage reduction of niobium pentoxide with hydrogen or gaseous magnesium in accordance with the published proposals of the applicants as in DE 19831280 A1 or WO 00/67936, are very pure. These powders contain metallic contaminants such as Fe, Cr, Ni, Al, Na, K, in amounts of <25 ppm.

Besides chemical purity, which is crucial for electrical properties, a capacitor powder also has to satisfy certain requirements on physical properties. For example, it must have a certain flowability, so that it can be processed using the completely automatic anode presses of the capacitor manufacturer. In addition, the pressed anode bodies must have a certain green strength,

so that they do not immediately fall apart again, and sufficiently high pore distribution in order to ensure complete impregnation with manganese nitrate.

The task of this invention is to overcome the disadvantages of the known niobium-based capacitors that were described above. In particular, it is a task of this invention to improve the insulating behavior and thermal stability of the niobium pentoxide barrier layer of niobium-based capacitors so that higher lifetimes combined with higher capacitances and lower leakage currents can be achieved with such capacitors.

It was now found that such niobium-based capacitors exhibit clearly improved properties of the anodically produced oxide film by alloying/doping at least the barrier layer with vanadium. It was found in particular with the help of impedance spectroscopic measurements and evaluation of Schottky-Mott diagrams that the whole concentration is clearly reduced in the anodically produced oxide layers of such capacitor anodes and is similarly low to that in the corresponding Ta_2O_5 layers. Furthermore, there are initial indications of long-term stability compatible with that of tantalum anodes, which cannot be achieved with traditional niobium-based capacitors.

An object of the invention is accordingly capacitors with an anode based on niobium and a barrier layer based on niobium pentoxide, where at least the barrier layer contains vanadium.

Niobium-based capacitors in the sense of this invention are capacitors that have an anode of sintered finely divided niobium-based powders, where "niobium-based" includes electrically conductive compounds and alloys whose primary component is niobium, as well as niobium metal. Suitable compounds are, for example, niobium oxides NbO_x , with $x = 0-2$, niobium nitride, or niobium oxynitride. Suitable niobium alloys are in particular Nb/Ta alloys with a niobium content of at least 50 wt%.

In accordance with the invention niobium metal (with an oxygen content, governed by manufacture, of 3000-4500 ppm per m^2 specific surface) and NbO_x with $x = 0.8-1.2$ are preferred.

Other preferred niobium-based capacitors have a niobium core, a niobium suboxide intermediate layer and a niobium pentoxide dielectric.

Preferably, the vanadium content of such niobium-based capacitors is 10-100,000 ppm (weight) with respect to niobium and optionally tantalum. In particular, the vanadium content is preferably 200-20,000 ppm.

The capacitor anodes based on vanadium-containing niobium in accordance with the invention are characterized by capacitance that is essentially independent of bias, i.e., an anodically connected d.c. voltage that is superimposed on the a.c. voltage for measurement of the capacitance. An object of the invention are also niobium-based capacitor anodes that contain

vanadium. Preferably, the anodes contain 10-100,000 ppm vanadium with respect to niobium and optionally tantalum. Especially preferably the vanadium content is between 200 and 20,000 ppm.

Another object of the invention consists of powders based on niobium that contain 10-100,000 ppm, preferably more than 200 ppm, especially preferably 500-20,000 ppm vanadium, with respect to niobium and optionally tantalum.

Additionally preferably, the niobium-based powders have Fe, Cr, Ni, Al, Na and K contents of less than 25 ppm each, especially preferably less than 100 ppm altogether.

An object of the invention is also a preferred method for producing the vanadium-doped/alloyed niobium-based powders in accordance with the invention. This method consists of mixing vanadium, a vanadium oxide or a vanadium compound that can be hydrolyzed or thermally decomposed to vanadium oxides in solid or dissolved form in the appropriate ratio with Nb, Nb₂O₅, NbO₂ or niobium oxide hydrate Nb₂O₅·xH₂O powders, calcining the mixture, optionally after drying, and then reducing the mixed oxide to suboxide or metal and optionally nitriding it.

All vanadium oxides like V₂O₅, VO₂, V₂O₃ and VO are suitable as vanadium compounds, with V₂O₅ being especially preferred. In addition, all vanadium compounds that can be hydrolyzed or thermally decomposed to oxides, such as ammonium metavanadate, vanadium(IV) oxide acetylacetonate, vanadium(IV) oxide sulfate pentahydrate, vanadium halides, etc., are also suitable. Ammonium metavanadate is especially preferred.

Preferably, finely divided powders of Nb₂O₅, especially preferably niobium oxide hydrate Nb₂O₅·xH₂O, are used as niobium component.

Highly porous powders that were obtained by the published proposals of the applicant in accordance with US 6,171,363 B1, DE 19831280 A1, DE 19847012 A1 and WO 00/67936 by reduction of niobium pentoxide in liquid or gaseous magnesium, optionally after prior reduction to suboxide by means of hydrogen, are especially suitable as niobium powders.

If the calcination with vanadium oxides takes place by using Nb₂O₅ or Nb₂O₅·xH₂O, the reduction for preparation of vanadium-containing Nb₂O can take place by heating to 950-1500°C in a hydrogen atmosphere.

The reduction of vanadium-containing NbO₂ or Nb₂O₅ to a vanadium-containing Nb metal powder preferably takes place in accordance with DE 19 831 280 A1, DE 19 847 012 A1 or PCT/US 99/09 772. Reduction by means of magnesium vapor under a protective gas atmosphere in a solid bed is preferred. The reduction especially preferably takes place in a fluidized bed with argon as carrier gas, where the carrier gas before being introduced into the

fluidized bed reactor is passed through a magnesium melt at a temperature close to the boiling point of the magnesium.

The reduction of the calcination product of Nb_2O_5 or $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and vanadium oxide or V-containing NbO_2 to vanadium-containing NbO can also advantageously take place by mixing the vanadium-containing NbO_2 or Nb_2O_5 powder with (preferably likewise vanadium-containing) Nb metal powder and then heating it to temperatures between 950 and 1600°C in a stream of hydrogen or in a vacuum.

To produce nitrided or oxynitrided vanadium-containing niobium-based powders the vanadium-containing niobium metal powder or NbO_x powder, preferably with $x = 0.1-0.5$, is heated up to 1000°C in a nitrogen-containing atmosphere.

The niobium-based capacitor powders in accordance with the invention preferably have primary particle sizes from 300 to 1500 nm, especially preferably 400-600 nm. The powders are preferably used in the form of agglomerates with particle sizes from 40 to 400 μm . To establish the agglomerate size, it is possible to carry out a deoxidizing agglomeration by heating to 800-1000°C in the presence of a small amount of magnesium followed by grinding through a screen with mesh of 250-400 μm in a substantially known way.

The further processing to capacitor anodes takes place by compression molding and sintering at 1050-1350°C up to a sintering density of 50-70% of the volume ratio.

The further processing of the anodes to capacitors takes place by "anodizing," i.e., electrochemical generation of the pentoxide layer in an electrolyte such as dilute phosphoric acid up to the desired anodization voltage, which is 1.5-4 times the voltage of the desired working voltage of the capacitor.

Test conditions

The production, molding and measurement of the anodes described in the following examples took place according to the following parameters, unless otherwise expressly described in the examples.

Anode production:

Weight without wire:	0.072 g
Diameter:	3.00 mm
Length:	3.25 mm
Pressed density:	3.14 g/cm ³

Anode sintering:

1250°C	20 min
1450°C	20 min
1600°C	20 min

Anodization:

Forming voltage:	40 V or 60 V (see examples)
Formation current:	100 mA/g
Forming time:	2 h or 4 h (see examples)
Electrolyte:	0.1% H ₃ PO ₄ (conductivity at 25°C: 2.5 mS/cm)
Temperature:	80°C

Measurement of capacitance

Electrolyte:	18% H ₂ SO ₄
Temperature:	23°C
Frequency:	120 Hz
Bias:	1.5 V (if applied)

Measurement of leakage current:

Electrolyte:	18% H ₂ SO ₄
Temperature:	23°C
Charge time:	2 min
Voltage:	70% of forming voltage (28 or 42 V)

Example 1

A niobium-vanadium alloy containing 0.894% vanadium was produced as follows: 897.9 g niobium oxide hydrate Nb₂O₅·xH₂O (Nb₂O₅ content 63.09%) was thoroughly mixed with 9.2 g ammonium metavanadate NH₄VO₃ dissolved in 1000 mL H₂O, then dried at 110°C for 24 h and then calcined for 3.5 h at 950°C. The Nb₂O₅ · x H₂O has a primary particle size of about 600 nm. The mixed oxide prepared in this way was then packed into molybdenum boats and held for 4 h at 1450°C under a slow flowing hydrogen atmosphere. The resulting suboxide had the composition NbO₂ (X-ray diffraction) and contains 0.716% vanadium. The product was then put on a fine-mesh grating, under which was arranged a crucible containing magnesium in a 1.1-fold stoichiometric amount with respect to the oxygen content of the suboxide, and heated under argon to 1000°C for 6 h. In doing so the magnesium evaporated and reacted with the

suboxide lying above. After cooling the oven to room temperature, air was slowly supplied in order to passivate the metal surface. The reduction material was then washed with sulfuric acid, washed with demineralized water until neutral and dried.

Analysis of the niobium powder gave the following content:

V 8940 ppm

O 15,000 ppm (3289 ppm/m²)

N 342 ppm

Mg 190 ppm

C 33 ppm

Fe, Cr, Ni, Al, Ta each <20 ppm

The specific BET surface of the powder was 4.56 m²/g. The X-ray diffraction showed only reflections slightly shifted toward smaller angles, which points to a solid solution of vanadium in niobium.

Anodes were produced from this Nb-V alloy powder (powder A) and from a niobium powder produced by published proposals of the applicant in accordance with DE 19831280 A1 (powder B, comparison pattern) with the following contents:

V <1 ppm

O 16,000 ppm (3883 ppm/m²)

N 180 ppm

Mg 300 ppm

Σ (Fe, Cr, Ni) <15 ppm

C 14 ppm

with a specific BET surface of 4.32 m²/g, sintered at 1150°C and formed at 40 V. The specific BET surface (Quantasorb) was determined to be 0.83 + 0.2 m²/g on some of the anodes before forming.

Tables 1 and 2 show the measurement of the specific capacitances for anodes of the two powders in different electrolytes at different bias voltages:

Table 1
Measurement in 18% H₂SO₄

Elektrolyt ①	Pulver A ②			Pulver B ②		
BIAS	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
③ gem. Kapazität μF	241	241	241	881	238	235
spez. Kapazität $\mu\text{FV/g}$	133889	133889	133889	489444	132222	130556
gem. Reststrom μA	2.97			3.04		
spez. Reststrom $\text{nA}/\mu\text{FV}$	0.31	0.31	0.31	0.09	0.32	0.32

Key: 1 Electrolyte
 2 Powder _____
 3 Measured capacitance μF
 Specific capacitance $\mu\text{FV/g}$
 Measured leakage current μA
 Specific leakage current $\text{nA}/\mu\text{FV}$

Table 2
Measurement in 10% H₃PO₄

Elektrolyt ①	Pulver A ②			Pulver B ②		
BIAS	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
③ gem. Kapazität μF	159	159	159	559	151	149
spez. Kapazität $\mu\text{FV/g}$	88333	88333	88333	310556	83889	82778
gem. Reststrom μA	2.72			2.81		
spez. Reststrom $\text{nA}/\mu\text{FV}$	0.43	0.43	0.43	0.13	0.47	0.47

Key: 1 Electrolyte
 2 Powder _____
 3 Measured capacitance μF
 Specific capacitance $\mu\text{FV/g}$
 Measured leakage current μA
 Specific leakage current $\text{nA}/\mu\text{FV}$

Example 2

A niobium tantalum vanadium alloy containing 1.26% vanadium was produced as follows: 1104.3 g niobium oxide hydrate Nb₂O₅·xH₂O (Nb₂O₅ content 67.1%) were thoroughly mixed with 322.7 g tantalum oxide hydrate Ta₂O₅·xH₂O (Ta₂O₅ content 75.4%) and 28.93 g ammonium metavanadate NH₄VO₃, then dried for 24 h at 110°C and then calcined for 12 h at

1150°C. The mixed oxide prepared in this way was then packed into molybdenum boats and held for 6 h under a slow stream of hydrogen at 1500°C. The resulting suboxide had the composition NbO_2 (X-ray diffraction shows reflection for NbO_2 shifted only toward smaller angles) and contained 21.13% tantalum and 1.05% vanadium. The product was then put on a fine-mesh grating, under which there was a crucible containing magnesium in a 1.2-fold stoichiometric amount with respect to the oxygen content of the suboxide, and was heated to 1050°C under argon for 4 h. In doing so the magnesium evaporated and reacted with the suboxide above it. After cooling the oven to room temperature air was slowly admitted to the metal surface for passivation. The reduction material was then washed with sulfuric acid and then washed until neutral with demineralized water and dried.

The analysis of the Nb-Ta-V alloy powder gave a content of:

Ta 24.33%

V 12,600 ppm

O 12,325 ppm (3322 ppm/mm²)

N 92 ppm

Mg 45 ppm

C 24 ppm

Fe, Cr, Ni, Al each <20 ppm

The specific BET surface of the powder was 3.71 m²/g. The X-ray diffraction powder showed reflections for niobium only slightly shifted toward smaller angles, which points to a solid solution of tantalum and vanadium in niobium.

Anodes were prepared from this Nb-Ta-V alloy powder (powder A) and from an analogous niobium-tantalum alloy powder that was prepared without the ammonium metavanadate (powder B, comparison sample) with the following contents:

Ta 22.14%

V <1 ppm

O 13,120 ppm (3390 ppm/m²)

N 112 ppm

Mg 67 ppm

Σ (Fe, Cr, Ni) <15 ppm

C 41 ppm

and a specific BET surface of 3.87 m²/g, sintered at 1200°C and formed at 40 V. Before forming the specific BET surface was determined (quantasorb) to be 0.91 ± 0.4 m²/g on a few of the anodes.

Tables 3 and 4 show the measurement of the specific capacitances for anodes made from both powders in different electrolytes at different bias voltages:

Table 3
Measurement in 18% H_2SO_4

Elektrolyt ①	Pulver A ②			Pulver B ②		
BIAS	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
③ gem. Kapazität μF	379	379	379	1319	372	367
spez. Kapazität $\mu\text{FV/g}$	210556	210556	210556	732778	206667	203889
gem. Reststrom μA	7.0			8.4		
spez. Reststrom $\text{nA}/\mu\text{FV}$	0.46	0.46	0.46	0.16	0.56	0.57

Key: 1 Electrolyte
 2 Powder _____
 3 Measured capacitance μF
 Specific capacitance $\mu\text{FV/g}$
 Measured leakage current μA
 Specific leakage current $\text{nA}/\mu\text{FV}$

Table 4
Measurement in 10% H_3PO_4

Elektrolyt ①	Pulver A ②			Pulver B ②		
BIAS	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
③ gem. Kapazität μF	237	237	237	859	231	227
spez. Kapazität $\mu\text{FV/g}$	131667	131667	131667	477222	128333	126111
gem. Reststrom μA	6.2			6.5		
spez. Reststrom $\text{nA}/\mu\text{FV}$	0.65	0.65	0.65	0.19	0.70	0.72

Key: 1 Electrolyte
 2 Powder _____
 3 Measured capacitance μF
 Specific capacitance $\mu\text{FV/g}$
 Measured leakage current μA
 Specific leakage current $\text{nA}/\mu\text{FV}$

Example 3

A vanadium-doped niobium(II) oxide (powder A) was produced as follows: 657.3 g of a niobium vanadium alloy powder produced as in Example 1, with the following purity and physical properties:

V 6047 ppm

O 14,500ppm

Mg 380 ppm

C 44 ppm

Σ (Fe, Cr, Ni, Al, Ta) <25 ppm

C 79 ppm

specific BET surface $4.34 \text{ m}^2/\text{g}$, bulk weight according to Scott 14.3 g/inch^3 , Hall flow flowability 22 sec, particle size determination by Mastersizer D10 = 65.1, D50 = 170.7, D90 = 292.7 μm

was thoroughly mixed with 566.5 g niobium pentoxide Nb_2O_5 < 45 μm having the following composition:

Σ (Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ta, Ti, W, V, Zr) <25 ppm

C < 10 ppm

S < 10 ppm

and put into a molybdenum boat. The boat was then heated to 1250°C for 6 h under a mild stream of hydrogen. The resulting product (sample A) had the composition NbO and showed the following contents and physical characteristics:

V 3110 ppm

O 14.71%

Mg 90 ppm

C 14 ppm

Σ (Fe, Cr, Ni, Al, Ta) < 15 ppm

N 45 ppm

specific BET surface $2.31 \text{ m}^2/\text{g}$, bulk weight according to Scott 13.9 g/inch^3 , Hall flow flowability 29 sec, particle size determination by Mastersizer D10 = 22.3, D50 = 123.4, D90 = 212.7 μm .

Analogously a comparison sample was produced from a niobium powder produced according to published proposals of the applicant in accordance with DE 19831280 A1, having the following contents and physical properties:

V < 1 ppm

O 13,200 ppm

Mg 386 ppm

C 47 ppm

Σ (Fe, Cr, Ni, Al, Ta) < 25 ppm

N 84 ppm

specific BET surface $4.01 \text{ m}^2/\text{g}$, bulk weight according to Scott 13.6 g/inch^3 , hall flow flowability 30 sec, particle size determination by Mastersizer D10 = 44.7, D50 = 156.2, D90 = 283.9 μm .

and a niobium pentoxide Nb_2O_5 < 45 μm with the following contents:

Σ (Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ta, Ti, W, V, Zr) < 25 ppm

C < 10 ppm

S < 10 ppm

an undoped niobium(II) oxide NbO (powder B) with the following purity and physical properties:

V < 1 ppm

O 14.62%

Mg 54 ppm

C 14 ppm

Σ (Fe, Cr, Ni, Al, Ta) < 20 ppm

N 56 ppm

specific BET surface $2.47 \text{ m}^2/\text{g}$, bulk weight according to Scott 13.6 g/inch^3 , hall flow flowability 30 sec, particle size determination by Mastersizer D10 = 27.7, D50 = 131.9, D90 = 221.1 μm .

Anodes were pressed from both powders, sintered for 20 min at 1350°C and formed at 40 V. Table 5 shows the measurement of the specific capacitances for anodes of the two powders in 18% H_2SO_4 at various bias voltages.

Elektrolyt ①	Pulver A ②			Pulver B ②		
BIAS	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
③ gem. Kapazität μF	346	346	346	1261	349	341
spez. Kapazität $\mu\text{FV/g}$	192222	192222	192222	700556	193889	189444
gem. Reststrom μA	1.1			1.3		
spez. Reststrom $\text{nA}/\mu\text{FV}$	0.08	0.08	0.08	0.03	0.09	0.10

- Key: 1 Electrolyte
 2 Powder ____
 3 Measured capacitance μF
 Specific capacitance $\mu\text{FV/g}$
 Measured leakage current μA
 Specific leakage current $\text{nA}/\mu\text{FV}$

Example 4

Niobium powders with various vanadium contents were produced in accordance with Example 1 (see table below, powders 2-6). Anodes were produced from these powders and from a niobium powder produced in accordance with DE 198 31 280 A1 (see table below, powder 1), sintered at 1150°C and then formed at 40 V.

The following table shows the results of capacitance measurements for anodes of all six powders made with and without 2.0 V applied bias voltage.

	1	2	3	4	5	6
O ppm	13800	12000	15100	14800	15300	13200
N ppm	<300	<300	<300	<300	<300	<300
H ppm	225	189	315	237	262	201
C ppm	36	25	29	35	28	31
Σ (Fe, Cr, Ni)	9	7	9	6	8	8
Mg ppm	135	195	94	130	160	155
V ppm	<1	77	298	371	644	942
① BET-Oberfläche m^2/g	4,01	3,39	4,36	4,11	4,21	3,53
② gem. Kapazität μF ohne Bias	680	400	214	206	209	198
③ gem. Kapazität μF mit Bias	214	194	205	200	207	198
④ spez. Kapazität $\mu\text{FV/g}$	119450	107780	113890	111100	115000	110000
⑤ gem. Reststrom μA	4,4	4,2	4,3	4,7	4,1	4,0
⑥ spez. Reststrom $\mu\text{A/g}$	62	58	61	65	57	56

- Key: 1 BET surface, m^2/g
 2 Measured capacitance, μF without bias
 3 Measured capacitance, μF with bias
 4 Specific capacitance $\mu\text{FV/g}$
 5 Measured leakage current μA
 6 Specific leakage current nA/g

Claims

1. A capacitor with a niobium-based anode with bias-independent capacitance.
2. A capacitor as in Claim 1 with a niobium-based anode and a barrier layer based on niobium pentoxide, which is characterized by a content of vanadium at least in the barrier layer.
3. A capacitor as in Claim 2, with a vanadium content from 10 to 100,000 ppm.
4. A capacitor as in Claim 3, with a vanadium content from 500 to 10,000 ppm.
5. A capacitor as in one of Claims 1-4, where the anode consists of niobium metal, niobium suboxide, niobium nitride and/or niobium oxynitride.
6. A capacitor as in one of Claims 1-4, where the anode consists of a niobium-tantalum alloy.
7. A capacitor as in Claim 5, where the anode consists of a niobium core and a suboxide layer.
8. A capacitor as in one of Claims 5-7, where the anode contains 10-100,000 ppm of vanadium.
9. A capacitor as in Claim 8, where the anode contains 500-10,000 ppm vanadium.
10. A capacitor as in one of Claims 5-7, where the barrier layer contains 10-10,000 ppm vanadium with respect to the total anode mass.
11. A niobium-based anode with bias-independent capacitance.
12. A niobium-based anode containing 10-100,000 ppm vanadium.
13. An anode as in Claim 11, containing 10-100,000 ppm vanadium.
14. An anode based on niobium and/or niobium compounds containing a surface coating of 10-10,000 ppm vanadium with respect to the anode.
15. Niobium-based powders containing 10-100,000 ppm vanadium.
16. Niobium-based powders containing 500-10,000 ppm vanadium.
17. A method for producing vanadium-containing niobium-based powders, which is characterized by the fact that vanadium powder, vanadium oxide and/or a vanadium compound that can be decomposed to vanadium oxide by hydrolysis or thermally is mixed with a niobium metal, niobium oxide and/or niobium oxide hydrate, the mixture is optionally dried and calcined, and the mixed oxide is reduced to vanadium-containing niobium suboxide or niobium metal and optionally nitrided.
18. A method as in Claim 16 [sic], which is characterized by the fact that the reduction of the vanadium-containing mixed oxide to vanadium-containing NbO₂ is carried out in a stream of hydrogen at a temperature from 1000-1500°C.

19. A method as in Claim 16 or 17 [sic], which is characterized by the fact that the conversion of the vanadium-containing Nb_2O_5 or NbO_2 , optionally also with vanadium-containing niobium powder, to vanadium-containing NbO is carried out by heating in a stream of hydrogen or a vacuum to 900-1600°C.

20. A method as in Claim 16 or 17 [sic], which is characterized by the fact that the reduction of the vanadium-containing niobium oxide to niobium metal is carried out by heating in the presence of magnesium vapor under a protective gas atmosphere.

21. A method as in one of Claims 16 [sic]-20, which is characterized by the fact that the nitriding is carried out by heating the vanadium-containing niobium metal or niobium suboxide powder in a nitrogen-containing atmosphere.

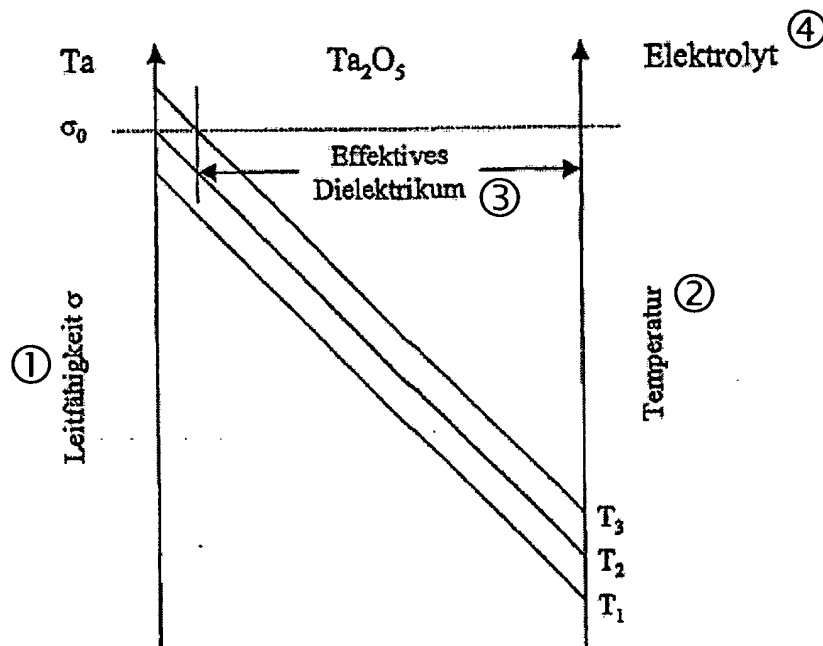


Figure 1

Key: 1 Conductivity σ
 2 Temperature
 3 Effective dielectric
 4 Electrolyte

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC 1/EP 01/06525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01G9/052

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01G B22F C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 564 348 A (CHESELDINE DAVID M) 16 February 1971 (1971-02-16) column 2, line 70 - line 72	1
A	US 3 710 474 A (KELLY M ET AL) 16 January 1973 (1973-01-16) column 1, line 20 - line 38	1-17
A	US 3 984 208 A (ESCHER BALINT ET AL) 5 October 1976 (1976-10-05) claim 1	1-16
A	DE 26 36 279 B (STANDARD ELEKTRIK LORENZ AG) 8 June 1978 (1978-06-08) claim 1	1,6,12, 13,15,16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in contact with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 2001

Date of mailing of the international search report

31/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5016 Petersilien 2
NL - 2280 MV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-2016

Authorized officer

Goossens, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 01/06525

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3564348	A	16-02-1971	NONE	
US 3710474	A	16-01-1973	JP 54004886 B	12-03-1979
US 3984208	A	05-10-1976	FR 2218633 A1	13-09-1974
			DE 2405459 A1	29-08-1974
			GB 1467076 A	16-03-1977
			IT 1004907 B	20-07-1976
			NL 7400833 A ,B,	21-08-1974
DE 2636279	B	08-06-1978	DE 2636279 B1	08-06-1978
			BR 7704632 A	16-05-1978
			ES 461531 A1	16-06-1978
			IT 1085251 B	28-05-1985
			JP 53040605 A	13-04-1978
			NL 7708675 A	14-02-1978

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Dezember 2001 (27.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/99130 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01G 9/052**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/06525**

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juni 2001 (08.06.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
100 30 387.0 21. Juni 2000 (21.06.2000) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **H.C. STARCK GMBH [DE/DE]**; Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **REICHERT, Karlheinz [DE/DE]**; Am Stadtfeld 43, 38304 Wolfenbüttel (DE). **SCHNITTER, Christoph [DE/DE]**; Soltgrund 3, 31188 Holle-Sottrum (DE).

(74) Anwalt: **DROPE, Rüdiger**; BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): **ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **CAPACITOR POWDER**

(54) Bezeichnung: **KONDENSATORPULVER**

(57) Abstract: The invention relates to capacitors, which contain vanadium, are based on niobium, and which comprise a BIAS-independent capacitance.

(57) Zusammenfassung: Es werden vanadiumhaltige Kondensatoren auf Basis Niob beschrieben, die eine BIAS-unabhängige Kapazität aufweisen.

WO 01/99130 A1

Kondensatorpulver

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Pulver zur Herstellung von Elektrolytkonden-
satoren, speziell ein Pulver zur Herstellung von Anoden für Elektrolytkondensatoren.

In der Literatur sind insbesondere die Erdsäuremetalle Niob und Tantal als Ausgangsmaterialien für die Herstellung derartiger Kondensatoren beschrieben. Die Herstellung der Kondensatoren erfolgt durch Versinterung der feinteiligen Pulver zu Pellets unter Erzeugung einer Struktur mit großer Oberfläche, anodischer Oxidation der Oberfläche dieser Sinterkörper zur Erzeugung einer nicht leitenden Isolierschicht (Dielektrikum) und Aufbringen der Gegenelektrode in Form einer Schicht aus Mangandioxid oder eines leitfähigen Polymeren. Die besondere Eignung der Erdsäuremetallpulver leitet sich aus der großen relativen Dielektrizitätskonstanten der Pentoxide ab.

Technische Bedeutung für die Kondensatorherstellung hat bisher lediglich Tantalpulver erlangt. Dies beruht einerseits auf der reproduzierbaren Herstellbarkeit von feinteiligem Tantalpulver und andererseits darauf, dass die isolierende Oxidschicht aus Tantalpentoxid eine besonders ausgeprägte Stabilität besitzt. Dies beruht möglicherweise darauf, dass das Tantal im Gegensatz zu Niob kein stabiles Suboxid ausbildet.

Im Zuge der rasanten Entwicklung der Mikroelektronik gewinnen allerdings auch zunehmend Nachteile des Tantals an Bedeutung. Tantal zählt zu den seltenen Metallen (Platz 54 in der natürlichen Häufigkeit der Element in der Erdkruste mit 2,1 g/t) mit wenigen abbauwürdigen Lagerstätten (nur hard rock mining) und findet sich darüber hinaus in nur sehr geringen Konzentrationen in seinen Erzen. So enthalten die heute typischerweise abgebauten Tantalerze (z.B. in Australien) oft weniger als 0,1 % Ta_2O_5 (ca. 300 ppm Ta).

Niob, welches in der gleichen Gruppe des PSE über dem Tantal steht und diesem in seinem Verhalten sehr ähnlich ist, weist gegenüber diesem eine 10 - 12 mal größere Häufigkeit und günstiger abbaubare Lagerstätten auf (33. Platz in der natürlichen Häufigkeit der Elemente in der Erdkruste mit 24 g/t). Die kommerziell wichtigsten Abbaustätten sind in Brasilien (78 % der Weltreserven), wo das Erz mit über 3 % Nb₂O₅ im Tagebau abgebaut wird. Weitere Abbaustätten liegen in Kanada, Nigeria und Zaire. Dementsprechend sind die Rohstoffpreise für Nioberzkonzentrate deutlich niedriger als für Tantalerzkonzentrate und unterliegen darüber hinaus nicht solch starken Fluktuationen.

10

Des Weiteren gibt es eine natürliche Wachstumsgrenze für die erreichbaren spezifischen Kapazitäten für Tantalpulver. Um bei Ta-Pulver höhere Kapazitäten C zu erreichen, muss die spezifische Oberfläche größer werden ($C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot A/d$), was bei einer bestimmten Pulverpartikelgeometrie mit einer Verkleinerung der Partikel einhergeht. Liegt die mittlere Partikelgröße, bei einer anodisch erzeugten Dielektrikumsschicht im Nanometer-Bereich, ebenfalls im Nanometer-Bereich, werden Bereiche des metallischen Sinterkörpers "durchanodisiert", d.h. speziell in dünnen Bereichen wie z.B. Sinterhälsen zwischen zwei Partikeln ist keine metallische Leitfähigkeit mehr vorhanden. Damit werden Teilbereiche der Anode inaktiv.

20 Darüberhinaus nimmt die Oxidationsempfindlichkeit von Tantal-Pulvern mit abnehmender Größe der Pulverpartikel und dementsprechender Zunahme der spezifischen Oberfläche stark zu.

Aus diesen Gründen und aufgrund der deutlich höheren Dielektrizitätskonstanten des Niobs ($\epsilon_r \sim 42$) im Vergleich zu Tantal ($\epsilon_r \sim 27$) war es das Ziel vieler Forscher Niobkondensatoren zu entwickeln. Der Einsatz von Niobkondensatoren ist jedoch bisher dem Bereich niedriger spezifischer Kapazitäten mit kleiner spezifischer Oberfläche und geringerer Qualität vorbehalten geblieben.

Ein Grund dafür ist, dass reines Niob zwei Nachteile im Vergleich zu Tantal im Hinblick auf Kondensatoranwendungen hat. Zum einen ist die Tendenz des anodisch erzeugten Oxidfilms zur Feldkristallisation stärker ausgeprägt als beim Tantal. Die

30

radiale Wachstumsrate von kristallinen Flächen ist nämlich 1000 mal größer als beim Tantal unter den selben Bedingungen der Anodisation (N. F. Jackson, J. C. Hendy, *Electrocompoment Science & Techn.* 1974, 1, 27-37), was jedoch größtenteils durch Anodisierung bei tieferer Temperatur unterdrückt werden kann (Y. Pozdeev: „Comparison of tantalum and niobium solid electrolytic capacitors“ TIC 1997; Filme müssen amorph sein, kristalline Gebiete im Film weisen eine erhöhte Leitfähigkeit auf). Der andere Nachteil betrifft die größere Empfindlichkeit anodisch erzeugter Nb₂O₅-Filme gegenüber Wärmebehandlungen.

Ein Schritt in der Herstellung von Fest-Elektrolytkondensatoren ist das Aufbringen des halbleitenden Kathodenmaterials MnO₂. Dies geschieht durch Tauchen der Anodenkörper in Mangannitrat-Lösungen zur Erzeugung einer dünnen MnNO₃-Schicht, welche anschließend thermisch zu MnO₂ zersetzt wird. Hierbei wird das System Ta-Ta₂O₅ Temperaturen zwischen 250 bis 450°C für 10 bis 30 Minuten ausgesetzt. Diese Wärmebehandlung kann jedoch einen Anstieg in der Frequenz-, Temperatur- und BIAS-Abhängigkeit der Kapazität führen. Als Ursache hierfür wird angesehen, dass bei Temperaturen von über 300°C das Tantalsubstrat Sauerstoffatome aus der anodisch erzeugten Tantaloxydschicht abziehen kann, was zu einem exponentiellen Gradienten von Sauerstofffehlstellen im Oxidfilm führt. Diese Fehlstellen bewirken einen Übergang im Leitungsverhalten des Oxidfilms vom Dielektrikum zu einem n-Halbleiter bzw., wenn die Fehlstellen in ausreichend hoher Konzentration vorliegen, zu einem Leiter. Dies ist schematisch in Bild 1 gezeigt. Die kritische Leitfähigkeit σ_0 trennt den isolierenden vom leitenden Teil des Oxidfilms. Wenn die Temperatur erhöht wird, verbreitert sich die halbleitende Schicht im Oxidfilm und die effektive isolierende Schicht wird dünner. Dies verursacht, unabhängig von der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante, einen Anstieg der Kapazität. In einem solchen Fall bewirkt das Anlegen einer anodischen BIAS-Spannung, dass die Elektronen aus den Fehlstellen in das Tantalmetall übertreten. Dadurch bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus, die metallseitig von Elektronen an der Grenzfläche und auf der Halbleiterseite von der positiven Raumladung in einer an Ladungsträgern verarmten Grenzschrift bestimmt wird (Schottky-Mott-Barriere). Das bewirkt eine Erhöhung der Steigung des

Leitfähigkeitsgradienten und eine Zunahme der effektiven Dicke des Dielektrikums, was jedoch nach $C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot A/d$ mit einer Abnahme der Kapazität einhergeht.

5 Während anodisch erzeugte Oxidfilme auf Tantal dielektrisch sind und erst bei erhöhten Temperaturen halbleitende Bereiche aufweisen, verhalten sich anodisch erzeugte Oxidfilme auf Niob bereits bei Raumtemperatur wie n-Halbleiter (A.D. Modestov, A. D. Dadydov, *J. Electroanalytical Chem.* 1999, 460, pp 214-225) und weisen an der Grenzfläche Nb_2O_5 /Elektrolyt eine Schottky- Barriere auf (K. E. Heusler, M. Schulze, *Electrochim. Acta* 1975, 20, p 237; F. Di Quarto, S. Piazza, C. Sunseri, *J. Electroanalytical Chem.* 1990, 35, p. 99). Die Ursache dafür könnte sein, dass Niob im Gegensatz zum Tantal verschiedene stabile Suboxide bildet. So ist aus der Literatur bekannt, dass bei Oxidfilmen auf Niob nur die äußere Schicht aus Nb_2O_{5-x} besteht (M. Grundner, J. Halbritter, *J. Appl. Phys.* 1980, 51(1), pp 397-405), welches darüber hinaus nicht ganz stöchiometrisch zusammengesetzt ist und einen
10 Sauerstoffunterschuss x aufweist. Zwischen der Nb_2O_{5-x} Schicht und dem Niobmetallsubstrat befindet sich eine Schicht aus NbO, da dieses die im Kontakt mit dem sauerstoffgesättigten Niobmetall thermodynamisch stabile Phase ist, und nicht wie beim Tantal das Pentoxid (K. E. Heusler, P. Schlüter, *Werkstoffe & Korrosion* 1969, 20(3), pp 195-199).

20 Der Sauerstoffgehalt der Oberflächenpassivschicht beim Niob beträgt ca. 3500 bis 4500 ppm pro m^2 spezifische Oberfläche. Bei der Sinterung von Nb-Anoden diffundiert der Sauerstoff der Oberflächenpassivschicht in das Innere des Metalls und verteilt sich dort gleichmäßig. Dabei nimmt auch die Dicke der NbO-Schicht proportional zur Oberfläche des eingesetzten Pulvers zu, was sich durch Röntgenbeugung an gesinterten Niobanoden sehr gut verfolgen lässt. Dies führt im Extremfall bei sehr hohen spez. Oberflächen und somit sehr hohen Sauerstoffgehalten des Pulvers dazu, dass der Anodenkörper nach der Sinterung hauptsächlich aus NbO und nicht mehr aus Niobmetall besteht. Diese Sauerstoffzunahme macht sich jedoch im
25 Gegensatz zu Tantal nicht in einem signifikanten Anstieg des Reststroms von Anoden aus solchen Pulvern bemerkbar.

Ein weiterer Punkt ist, dass die als Festelektrolyt wirkende MnO_2 -Kathode als Sauerstoffdonor agiert und den Sauerstoffdefizit in der $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ -Schicht ausgleichen kann. Dies ist jedoch kein monotoner Prozess da dabei in Nachbarschaft zur $\text{MnO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Grenzfläche niedere, nichtleitende Manganoxidphasen (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO) entstehen, die die weitere Sauerstoffdiffusion von der MnO_2 -Kathode zur halbleitenden $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ -Schicht unterbinden. Dies führt dann zu einem Anstieg der Fehlstellen x, einem beschleunigten Anstieg des Reststroms und schließlich zum Ausfall des Kondensators (Y. Pozdeev on CARTS-EUROPE '97: 11th European Passive Components Symposium). Aus diesem Grund sollten Niobkondensatoren eine deutlich niedrigere Lebensdauer als Tantalkondensatoren besitzen.

Dieses halbleitende Verhalten der anodisch erzeugten Sperrschicht auf Niob hat zur Folge, dass man zur Messung korrekter Kapazitätswerte von Niob-Anoden, die später auch im fertigen Kondensator erreicht werden, an diese eine positive BIAS Spannung anlegen muss, da ansonsten eine aussagekräftige Messung nicht möglich ist und viel zu hohe Werte vorgetäuscht werden.

Durch Vergleichsmessungen der Kapazität von Anoden aus Niobmetall bzw. Niob(II)oxid und auch Niob/Tantallegierungen (90:10, 80:20, 70:30) und den daraus hergestellten Kondensatoren wurde festgestellt, dass eine anodisch angelegte BIAS-Spannung von $\geq 1,5$ V notwendig ist, um korrekte Kapazitätswerte für die Anoden zu messen, die man auch später im fertigen Kondensator wiederfindet und dass ohne angelegte BIAS-Spannung gemessene Kapazitäten von solchen Anoden um den Faktor 3 bis 4 höher liegen als solche, welche mit mindestens 1,5 V BIAS-Spannung gemessen wurden, also falsche Werte vorgetäuscht werden. Demzufolge ergeben sich auch für den spezifischen Reststrom bei Bezug auf Kapazitäten, welche ohne BIAS gemessen wurden, Werte, die um den Faktor 3 bis 4 niedriger liegen, als der tatsächliche spezifische Reststrom.

Eine sehr wichtige Kenngröße für die Eignung eines Pulvers als Kondensatormaterial ist seine chemische Reinheit, denn sowohl metallische als auch nicht-metallische

Verunreinigungen können zu Fehlern im bzw. zu einer geringeren Stabilität der dielektrischen Schicht führen. Als kritisch für den Reststrom von Tantal-Anoden sind dabei besonders die Elemente Na, K, Fe, Cr, Ni und C anzusehen. Durch die kontinuierliche Verbesserung der Ta-Pulver bewegen sich diese Verunreinigungen heute bei
5 den durch Natrium-Reduktion von K_2TaF_7 hergestellten Pulvern in der Nähe der Nachweisgrenze.

Der entsprechende Prozess über K_2NbF_7 steht dagegen für die Produktion von hochreinen Niobpulvern nicht zur Verfügung, da wegen der hohen Aggressivität der
10 entsprechenden Heptafluoroniobatsalze das Retortenmaterial teilweise aufgelöst wird und die so erhaltenen Niobpulver stark mit Fe, Cr, Ni usw. verunreinigt sind. Für die Herstellung hochkapazitiver Nb-Kondensatoren sind ferner sogenannte EB-Pulver, die durch Versprühen eines mittels Elektronenstrahl erschmolzenen Niob-Ingots mit Wasserstoff, Aufmahlung und anschließender Dehydrierung hergestellt sind,
15 ungeeignet. Wird die oben beschriebene Aufmahlung im Attritor unter z. B. Alkoholen durchgeführt, erhält man Niob-Flakes, die jedoch meist einen sehr hohen Grad an metallischen Verunreinigungen wie Fe, Cr, Ni und C aufweisen, welche beim Mahlvorgang durch mechanisches Legieren im Niobpulver eingeschlossen werden und sich später nicht mehr mit Mineralsäuren auswaschen lassen.

20 Sehr rein sind jedoch die Niobpulver, welche nach veröffentlichten Vorschlägen der Anmelderin gemäß DE 19831280 A1 bzw. WO 00/67936 durch zweistufige Reduktion von Niobpentoxid mit Wasserstoff bzw. gasförmigen Magnesium erhalten werden. Diese enthalten z.B. metallische Verunreinigungen wie Fe, Cr, Ni, Al, Na, K
25 in Mengen <25 ppm.

Neben der chemischen Reinheit, welche für die elektrischen Eigenschaften entscheidend sind, muss ein Kondensatorpulver auch einige Anforderungen an physikalische Eigenschaften erfüllen. So muss es z.B. eine gewisse Fließfähigkeit besitzen, damit es mit den vollautomatischen Anodenpressen der Kondensatorhersteller
30 verarbeitet werden kann. Weiter ist eine gewisse Grünfestigkeit der gepressten

Anodenkörper notwendig, damit diese nicht sofort wieder auseinanderfallen, und eine ausreichend hohe Porenverteilung, um ein vollständiges Imprägnieren mit Mangannitrat zu gewährleisten.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die oben beschriebenen Nachteile der bekannten Kondensatoren auf Basis Niob zu überwinden. Insbesondere ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, das isolierende Verhalten und die thermische Stabilität der Niobpentoxid-Sperrschicht von Kondensatoren auf Basis Niob derart zu verbessern, dass höhere Lebensdauern verbunden mit höheren Kapazitäten und
- 10 niedrigeren Restströmen von solchen Kondensatoren erreicht werden können.

- Es wurde nun gefunden, dass derartige Kondensatoren auf Basis Niob durch Legierung/Dotierung zumindest der Sperrschicht mit Vanadium deutlich verbesserte Eigenschaften des anodisch erzeugten Oxidfilms zeigen. Insbesondere wurde mit
- 15 Hilfe von Impedanzspektroskopischen Messungen und Auswertung von Schottky-Mott-Diagrammen gefunden, dass die Fehlstellen-konzentration in anodisch erzeugten Oxidschichten solcher Kondensator-Anoden deutlich herabgesetzt und ähnlich niedrig wie in entsprechenden Ta_2O_5 -Schichten ist. Ferner liegen erste Anzeichen für eine mit Tantalanoden vergleichbare Langzeitstabilität vor, die mit herkömmlichen
- 20 Kondensatoren auf Basis Niob nicht erreicht werden können.

- Gegenstand der Erfindung sind demgemäß Kondensatoren mit einer Anode auf Basis Niob und einer Sperrschicht auf Basis Niobpentoxid, wobei zumindest die Sperrschicht einen Gehalt an Vanadium aufweist.

- 25 Kondensatoren auf Basis Niob im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Kondensatoren, die eine Anode aus versinterten feinteiligen Pulvern auf Basis Niob aufweisen, wobei "auf Basis Niob" elektrisch leitfähige Verbindungen und Legierungen, deren Hauptkomponente Niob ist, sowie Niob-Metall umfasst. Geeignete Verbindungen sind z.B. Nioboxide NbO_x mit $x = 0$ bis 2, Niobnitrid, oder Nioboxynitride.
- 30

Geeignete Nioblegierungen sind insbesondere Nb/Ta-Legierungen mit einem Niobgehalt von mindestens 50 Gew.-%.

5 Erfindungsgemäß bevorzugt sind Niob-Metall (mit einem herstellungsbedingten Sauerstoffgehalt von 3000 - 4500 ppm pro m² spezifische Oberfläche) und NbO_x mit x = 0,8 bis 1,2.

Weiter bevorzugte Kondensatoren auf Basis Niob weisen einen Niob-Kern, eine Niobsuboxid-Zwischenschicht und ein Niobpentoxid-Dielektrikum auf.

10

Vorzugsweise beträgt der Vanadiumgehalt derartiger Kondensatoren auf Basis Niob 10 bis 100 000 ppm (Masse) bezogen auf Niob und gegebenenfalls Tantal. Insbesondere bevorzugt beträgt der Gehalt an Vanadium 200 bis 20 000 ppm.

15 Die erfindungsgemäßen Kondensator-Anoden auf Basis von Vanadium-haltigem Niob zeichnen sich durch eine im Wesentlichen Bias-unabhängige Kapazität aus, d.h. einer anodisch geschalteten Gleichspannung, der die Wechselspannung zur Messung der Kapazität überlagert wird. Gegenstand der Erfindung sind ferner Kondensatoranoden auf Basis Niob, die Vanadium enthalten. Vorzugsweise
20 enthalten die Anoden 10 bis 100 000 ppm Vanadium, bezogen auf Niob und gegebenenfalls Tantal. Besonders bevorzugt liegt der Vanadium Gehalt zwischen 200 und 20 000 ppm.

25 Gegenstand der Erfindung sind ferner Pulver auf Basis Niob, die 10 bis 100 000 ppm, vorzugsweise mehr als 200 ppm, insbesondere bevorzugt 500 bis 20 000 ppm, Vanadium, bezogen auf Niob und gegebenenfalls Tantal enthalten.

Weiter bevorzugt weisen die Pulver auf Basis Niob Verunreinigungsgehalte an Fe, Cr, Ni, Al, Na und K in Mengen von weniger als jeweils 25 ppm, besonders
30 bevorzugt in der Summe von weniger als 100 ppm auf.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen mit Vanadium dotierten/legierten Pulver auf Basis Niob. Dieses besteht darin, dass Vanadium, ein Vanadiumoxid oder eine Vanadiumverbindung, welche zu Vanadiumoxiden hydrolysiert oder thermisch zersetzt werden kann, in
5 fester oder gelöster Form im entsprechenden Verhältnis mit Nb-, Nb_2O_5 -, NbO_2 - oder Nioboxidhydrat $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ -Pulver gemischt wird, die Mischung gegebenenfalls nach Trocknung calciniert wird und das Mischoxid dann zum Suboxid oder Metall reduziert und gegebenenfalls nitridiert wird.

10 Als Vanadiumverbindungen eignen sich alle Vanadiumoxide wie V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 und VO , wobei V_2O_5 besonders bevorzugt ist. Des Weiteren eignen sich alle Vanadiumverbindungen, welche zu Oxiden hydrolysiert oder thermisch zersetzt werden können, wie z. B. Ammoniummetavanadat, Vanadium(IV)oxidacetylacetonat, Vanadium(IV)oxidsulfat Pentahydrat, Vanadiumhalogenide usw.
15 Besonders bevorzugt ist Ammoniummetavanadat.

Als Niob-Komponente werden bevorzugt feinteilige Pulver von Nb_2O_5 , insbesondere bevorzugt Nioboxidhydrat $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, eingesetzt.

20 Als Niobpulver eignen sich besonders hochporöse Pulver, die nach veröffentlichten Vorschlägen der Anmelderin gemäß US 6,171,363 B1, DE 19831280 A1, DE 19847012 A1 und WO 00/67936 durch Reduktion von Niobpentoxid in flüssigem oder gasförmigen Magnesium, gegebenenfalls nach vorheriger Reduktion zum Suboxid mittels Wasserstoff erhalten wurden. Derartige Niob-Metallpulver werden
25 mit extrem geringen Gehalten an für Kondensatoranwendungen schädlichen Verunreinigungen erhalten.

Erfolgt die Calcination mit Vanadiumoxiden unter Einsatz von Nb_2O_5 oder $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, kann die Reduktion zur Herstellung von Vanadium-haltigen NbO_2 durch
30 Erhitzen in Wasserstoffatmosphäre auf 950 bis 1 500°C erfolgen.

Die Reduktion von Vanadium-haltigem NbO_2 oder Nb_2O_5 zum Vanadium-haltigen Nb-Metallpulver erfolgt vorzugsweise gemäß DE 19 831 280 A1, DE 19 847 012 A1 oder PCT/US 99/09 772. Bevorzugt ist die Reduktion mittels Magnesiumdampf unter Schutzgas-Atmosphäre im Festbett. Besonders bevorzugt erfolgt die Reduktion im
5 Wirbelbett mit Argon als Trägergas, wobei das Trägergas vor der Einleitung in den Wirbelbettreaktor über eine Magnesiumschmelze bei einer Temperatur nahe der Siedetemperatur des Magnesiums geleitet wird.

Die Reduktion des Calcinationsproduktes aus Nb_2O_5 oder $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und Vanadiumoxid oder V-haltigem NbO_2 zum Vanadium-haltigen NbO kann ferner
10 vorteilhaft durch Vermischen des Vanadium-haltigen NbO_2 - bzw. Nb_2O_5 -Pulver mit (vorzugsweise ebenfalls Vanadium-haltigem) Nb-Metallpulver und anschließendem Erhitzen im Wasserstoffstrom oder im Vakuum auf Temperaturen zwischen 950 - 1600 °C erfolgen.

15 Zur Herstellung nitridierter oder oxynitridierter Vanadium-haltiger Pulver auf Basis Niob wird das Vanadium-haltige Niob-Metallpulver oder NbO_x -Pulver, vorzugsweise mit $x = 0,1 \dots 0,5$, in Stickstoff-haltiger Atmosphäre auf bis zu 1 000°C erhitzt.

20 Die erfindungsgemäßen Kondensatorpulver auf Basis Niob weisen vorzugsweise Primärteilchengrößen von 300 bis 1 500 nm, besonders bevorzugt 400 bis 600 nm, auf. Die Pulver werden vorzugsweise in Form von Agglomeraten mit Teilchengrößen von 40 bis 400 µm eingesetzt. Zur Einstellung der Agglomeratgröße kann eine des-
25 oxidierende Agglomeration durch Erhitzen auf 800 bis 1 000°C in Gegenwart einer geringen Menge Magnesium und anschließende Mahlung durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 250 bis 400 µm in an sich bekannter Weise durchgeführt werden.

Die Weiterverarbeitung zu Kondensatoranoden erfolgt durch Pressen und Sintern bei
30 1050 bis 1 350°C bis zu einer Sinterdichte von 50 bis 70 % Raumerfüllung.

Die Weiterverarbeitung der Anoden zu Kondensatoren erfolgt durch "Anodisieren", d.h. elektrochemische Erzeugung der Pentoxidschicht in einem Elektrolyten, wie verdünnte Phosphorsäure, bis zu der gewünschten Anodisierspannung, der 1,5- bis 4-fachen Spannung der gewünschten Arbeitsspannung des Kondensators.

Test-Bedingungen

Die Herstellung, Formierung und Messung der in den folgenden Beispielen beschriebenen Anoden erfolgte nach den folgenden Parametern, wenn nicht ausdrücklich in den Beispielen anders beschrieben.

5

Anodenherstellung:

Gewicht ohne Draht: 0,072 g
Durchmesser: 3,00 mm
10 Länge: 3,25 mm
Pressdichte: 3,14 g/cm³

Anoden-Sinterung:

1 250°C 20 Minuten
15 1 450°C 20 Minuten
1 600°C 20 Minuten

Anodisierung:

Formierspannung: 40 V bzw. 60 V (s. Beispiele)
20 Formierstrom: 100 mA/g
Ausformierzeit: 2 h bzw. 4 h (s. Beispiele)
Elektrolyt: 0,1 % H₃PO₄ (Leitfähigkeit 25°C: 2,5 mS/cm)
Temperatur: 80°C

25 Messung der Kapazität:

Elektrolyt: 18 % H₂SO₄
Temperatur: 23°C
Frequenz: 120 Hz
BIAS: 1,5 V (soweit angegeben)

30

Messung des Reststroms:

Elektrolyt: 18 % H₂SO₄

Temperatur: 23°C

Ladezeit: 2 Minuten

5 Spannung: 70 % der Formierspannung (28 bzw. 42 V)

Beispiel 1

- 5 Eine Niob-Vanadium-Legierung mit 0,894 % Vanadium wurde folgendermaßen hergestellt: Es wurden 897,9 g Nioboxid-Hydrat $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (Nb_2O_5 -Gehalt 63,09 %) mit 9,2 g Ammoniummetavanadat NH_4VO_3 gelöst in 1 000 ml H_2O innig vermischt, anschließend für 24 h bei 110°C getrocknet und dann für 3,5 h bei 950°C calciniert. Das $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ wies eine Primärteilchengröße von ca. 600 nm auf.
- 10 so hergestellte Mischoxid wurde anschließend in Molybdänschiffchen gefüllt und 4 h unter langsam strömender Wasserstoffatmosphäre bei 1 450°C gehalten. Das so erhaltene Suboxid hatte die Zusammensetzung NbO_2 (Röntgenbeugung) und enthielt 0,716 % Vanadium. Das Produkt wurde anschließend auf einen feinmaschigen Rost gegeben, unter dem ein Tiegel angeordnet war, der Magnesium in 1,1-fach stöchiometrischer Menge bezogen auf den Sauerstoffgehalt des Suboxids enthielt und unter
- 15 Argon für 6 h auf 1 000°C erhitzt. Dabei verdampfte das Magnesium und reagierte mit dem darüberliegenden Suboxid. Nach Abkühlen des Ofens auf Raumtemperatur wurde zur Passivierung der Metalloberfläche langsam Luft zugeführt. Das Reduktionsgut wurde anschließend mit Schwefelsäure gewaschen und danach mit VE-
- 20 Wasser neutralgewaschen und getrocknet.

Die Analyse des Niob-Pulvers ergab einen Gehalt an:

V von 8 940 ppm

O von 15 000 ppm (3 289 ppm/m²)

25 N von 342 ppm

Mg von 190 ppm

C von 33 ppm

Fe, Cr, Ni, Al, Ta jeweils < 20 ppm

- Die spezifische Oberfläche des Pulvers nach BET betrug 4,56 m²/g. In der Röntgenbeugung waren nur leicht zu kleineren Winkeln verschobene Reflexe für Niob zu erkennen, was auf eine feste Lösung von Vanadium in Niob hinweist.
- 30

Aus diesem Nb-V-Legierungspulver (Pulver A) und aus einem nach veröffentlichten Vorschlägen der Anmelderin gemäß DE 19831280 A1 hergestelltem Niobpulver (Pulver B, Vergleichsmuster) mit folgenden Gehalten:

- 5 V von < 1 ppm
 O von 16 000 ppm (3 883 ppm/m²)
 N von 180 ppm
 Mg von 300 ppm
 Σ (Fe, Cr, Ni) < 15 ppm

- 10 C 14 ppm
 und einer spezifischen Oberfläche nach BET von 4.32 m²/g wurden Anoden hergestellt bei 1150 °C gesintert und auf 40 V formiert. An einigen Anoden wurde vor der Formierung die spezifische Oberfläche nach BET (Quantasorb) zu 0.83 + 0,2 m²/g bestimmt.

- 15 Die Tabellen 1 und 2 zeigen die Messung der spezifischen Kapazitäten für Anoden aus beiden Pulvern in unterschiedlichen Elektrolyten bei verschiedenen BIAS-Spannungen:

- 20 **Tabelle 1**
 Messung in 18% H₂SO₄

Elektrolyt	Pulver A			Pulver B		
BIAS	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
gem. Kapazität µF	241	241	241	881	238	235
spez. Kapazität µFV/g	133889	133889	133889	489444	132222	130556
gem. Reststrom µA	2.97			3.04		
spez. Reststrom nA/µFV	0.31	0.31	0.31	0.09	0.32	0.32

Tabelle 2Messung in 10% H₃PO₄

Elektrolyt	Pulver A			Pulver B		
BIAS	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
gem. Kapazität μF	159	159	159	559	151	149
spez. Kapazität $\mu\text{FV/g}$	88333	88333	88333	310556	83889	82778
gem. Reststrom μA	2.72			2.81		
spez. Reststrom $\text{nA}/\mu\text{FV}$	0.43	0.43	0.43	0.13	0.47	0.47

5 Beispiel 2

Eine Niob-Tantal-Vanadium-Legierung mit 1,26 % Vanadium wurde folgendermaßen hergestellt: Es wurden 1104.3 g Nioboxid-Hydrat $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (Nb_2O_5 -Gehalt 67.1 %) mit 322.7 g Tantaloxid-Hydrat $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (Ta_2O_5 -Gehalt 75.4 %) und 28.93 g Ammoniummetavanadat NH_4VO_3 innig vermischt, anschließend für 24 h bei 110°C getrocknet und dann für 12 h bei 1150°C calciniert. Das so hergestellte Mischoxid wurde anschließend in Molybdänschiffchen gefüllt und 6 h unter langsam strömender Wasserstoffatmosphäre bei 1 500°C gehalten. Das so erhaltene Suboxid hatte die Zusammensetzung NbO_2 (Röntgenbeugung zeigt nur zu kleineren Winkeln verschobene Reflexe für NbO_2) und enthielt 21.13% Tantal und 1.05 % Vanadium. Das Produkt wurde anschließend auf einen feinmaschigen Rost gegeben, unter dem ein Tiegel angeordnet war, der Magnesium in 1,2-fach stöchiometrischer Menge bezogen auf den Sauerstoffgehalt des Suboxids enthielt und unter Argon für 4 h auf 1 050°C erhitzt. Dabei verdampfte das Magnesium und reagierte mit dem darüberliegenden Suboxid. Nach Abkühlen des Ofens auf Raumtemperatur wurde zur Passivierung der Metalloberfläche langsam Luft zugeführt. Das Reduktionsgut wurde anschließend mit Schwefelsäure gewaschen und danach mit VE-Wasser neutralgewaschen und getrocknet.

Die Analyse des Nb-Ta-V-Legierung-Pulvers ergab einen Gehalt an:

Ta von 24.33%

V von 12600 ppm

O von 12 325 ppm (3322 ppm/m²)

5 N von 92 ppm

Mg von 45 ppm

C von 24 ppm

Fe, Cr, Ni, Al jeweils < 20 ppm

10 Die spezifische Oberfläche des Pulvers nach BET betrug 3,71 m²/g. In der Röntgenbeugung waren nur leicht zu kleineren Winkeln verschobene Reflexe für Niob zu erkennen, was auf eine feste Lösung von Tantal und Vanadium in Niob hinweist.

15 Aus diesem Nb-Ta-V-Legierungspulver (Pulver A) und aus einem analog, jedoch ohne Zusatz von Ammoniummetavanadat, hergestelltem Niob-Tantal-Legierungspulver (Pulver B, Vergleichsmuster) mit folgenden Gehalten:

Ta von 22.14%

V < 1 ppm

O von 13 120 ppm (3390 ppm/m²)

N von 112 ppm

20 Mg von 67 ppm

Σ (Fe, Cr, Ni) < 15 ppm

C 41 ppm

25 und einer spezifischen Oberfläche nach BET von 3.87 m²/g wurden Anoden hergestellt bei 1200 °C gesintert und auf 40 V formiert. An einigen Anoden wurde vor der Formierung die spezifische Oberfläche nach BET (Quantasorb) zu 0.91 + 0,4 m²/g bestimmt.

30 Die Tabellen 3 und 4 zeigen die Messung der spezifischen Kapazitäten für Anoden aus beiden Pulvern in unterschiedlichen Elektrolyten bei verschiedenen BIAS-Spannungen:

Tabelle 3Messung in 18% H₂SO₄

Elektrolyt	Pulver A			Pulver B		
BIAS	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
gem. Kapazität μF	379	379	379	1319	372	367
spez. Kapazität $\mu\text{FV/g}$	210556	210556	210556	732778	206667	203889
gem. Reststrom μA	7.0			8.4		
spez. Reststrom $\text{nA}/\mu\text{FV}$	0.46	0.46	0.46	0.16	0.56	0.57

5 **Tabelle 4**Messung in 10% H₃PO₄

Elektrolyt	Pulver A			Pulver B		
BIAS	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
gem. Kapazität μF	237	237	237	859	231	227
spez. Kapazität $\mu\text{FV/g}$	131667	131667	131667	477222	128333	126111
gem. Reststrom μA	6.2			6.5		
spez. Reststrom $\text{nA}/\mu\text{FV}$	0.65	0.65	0.65	0.19	0.70	0.72

Beispiel 3

10

Ein mit Vanadium dotiertes Niob(II)oxid (Pulver A) wurde folgendermaßen hergestellt: Es wurden 657,3 g eines gemäß Beispiel 1 hergestellten Niob-Vanadium-Legierungspulvers mit folgender Reinheit und physikalischen Eigenschaften:

V von 6047 ppm

15

O von 14 500 ppm

Mg von 380 ppm

C von 44 ppm

 Σ (Fe, Cr, Ni, Al, Ta) < 25 ppm

N von 79 ppm

spez. Oberfläche nach BET 4,34 m²/g, Schüttgewicht nach Scott 14,3 g/inch³,
Fließfähigkeit nach Hall Flow 22 s, Teilchengrößenbestimmung nach Mastersizer
D10 = 65,1, D50 = 170,7, D90 = 292,7 µm

mit 566,5 g Niobpentoxid Nb₂O₅ < 45 µm mit folgenden Gehalten:

5 Σ (Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ta, Ti, W,
V, Zr) < 25 ppm

C < 10 ppm

S < 10 ppm

innig vermischt und in ein Molybdänschiffchen gegeben. Dieses wurde anschließend
10 unter schwach strömenden Wasserstoff für 6 h auf 1250°C erhitzt. Das entstandene
Produkt (Probe A) hatte die Zusammensetzung NbO und zeigte folgende Gehalte und
physikalische Eigenschaften:

V von 3110 ppm

O von 14,71 %

15 Mg von 90 ppm

C von 14 ppm

Σ (Fe, Cr, Ni, Al, Ta) < 15 ppm

N von 45 ppm

spez. Oberfläche nach BET 2,31 m²/g, Schüttgewicht nach Scott 13,9 g/inch³,
20 Fließfähigkeit nach Hall Flow 29 s, Teilchengrößenbestimmung nach Mastersizer
D10 = 22,3, D50 = 123,4, D90 = 212,7 µm.

Analog wurde aus einem nach veröffentlichten Vorschlägen der Anmelderin gemäß
DE 19831280 A1 hergestelltem Niobpulver mit folgenden Gehalten und
physikalischen Eigenschaften:

25 V < 1 ppm

O von 13200 ppm

Mg von 386 ppm

C von 47 ppm

Σ (Fe, Cr, Ni, Al, Ta) < 25 ppm

30 N von 84 ppm

spez. Oberfläche nach BET 4,01 m²/g, Schüttgewicht nach Scott 13.6 g/inch³,
Fließfähigkeit nach Hall Flow 30 s, Teilchengrößenbestimmung nach Mastersizer
D10 = 44,7, D50 = 156.2, D90 = 283.9 µm.

und einem Niobpentoxid Nb₂O₅ < 45 µm mit folgenden Gehalten:

5 Σ (Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ta, Ti, W,
V, Zr) < 25 ppm

C < 10 ppm

S < 10 ppm

10 ein undotiertes Niob(II)oxid NbO (Pulver B) mit folgender Reinheit und
physikalischen Eigenschaften:

V < 1 ppm

O von 14,62 %

Mg von 54 ppm

C von 14 ppm

15 Σ (Fe, Cr, Ni, Al, Ta) < 20 ppm

N von 56 ppm

spez. Oberfläche nach BET 2,47 m²/g, Schüttgewicht nach Scott 13,6 g/inch³,
Fließfähigkeit nach Hall Flow 30 s, Teilchengrößenbestimmung nach Mastersizer
D10 = 27,7, D50 = 131,9, D90 = 221,1 µm

20 als Vergleichsmuster hergestellt.

Aus beiden Pulvern wurden Anoden gepresst, bei 1 350°C für 20 Minuten gesintert
und auf 40 V formiert. Tabelle 5 zeigt die Messung der spezifischen Kapazitäten für
Anoden aus beiden Pulvern in 18% H₂SO₄ bei verschiedenen BIAS-Spannungen:

Elektrolyt	Pulver A			Pulver B		
	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
BIAS						
gem. Kapazität µF	346	346	346	1261	349	341
spez. Kapazität µFV/g	192222	192222	192222	700556	193889	189444
gem. Reststrom µA	1.1			1.3		
spez. Reststrom nA/µFV	0.08	0.08	0.08	0.03	0.09	0.10

Beispiel 4

Entsprechend Beispiel 1 wurden Niobpulver mit unterschiedlichen Vanadiumgehalten hergestellt (s. Tabelle unten, Pulver 2 bis 6). Aus diesen Pulvern und aus einem gemäß DE 198 31 280 A1 hergestellten Niobpulver (s. Tabelle unten, Pulver 1) wurden Anoden hergestellt, bei 1 150°C gesintert und anschließend auf 40 V formiert.

Untenstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Kapazitätsmessungen für Anoden aus allen sechs Pulvern, welche ohne und mit 2.0 V angelegter BIAS-Spannung durchgeführt wurden.

	1	2	3	4	5	6
O ppm	13800	12000	15100	14800	15300	13200
N ppm	<300	<300	<300	<300	<300	<300
H ppm	225	189	315	237	262	201
C ppm	36	25	29	35	28	31
Σ (Fe, Cr, Ni)	9	7	9	6	8	8
Mg ppm	135	195	94	130	160	155
V ppm	<1	77	298	371	644	942
BET-Oberfläche m ² /g	4,01	3,39	4,36	4,11	4,21	3,53
gem. Kapazität µF ohne Bias	680	400	214	206	209	198
gem. Kapazität µF mit Bias	214	194	205	200	207	198
spez. Kapazität µFV/g	119450	107780	113890	111100	115000	110000
gem. Reststrom µA	4,4	4,2	4,3	4,7	4,1	4,0
spez. Reststrom µA/g	62	58	61	65	57	56

Patentansprüche

1. Kondensator mit einer Anode auf Basis Niob mit BIAS-unabhängiger Kapazität.
- 5 2. Kondensator nach Anspruch 1 mit einer Anode auf Basis Niob und einer Sperrschicht auf Basis Niobpentoxid, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Vanadium zumindest in der Sperrschicht.
- 10 3. Kondensator nach Anspruch 2, mit einem Vanadiumgehalt von 10 bis 100 000 ppm.
4. Kondensator nach Anspruch 3 mit einem Vanadiumgehalt von 500 bis 10 000 ppm.
- 15 5. Kondensator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Anode aus Niob-Metall, Niobsuboxid, Niobnitrid und/oder Nioboxynitrid besteht.
6. Kondensator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Anode aus einer
20 Niob-Tantal-Legierung besteht.
7. Kondensator nach Anspruch 5, wobei die Anode aus einem Niobkern und einer Suboxidschicht besteht.
- 25 8. Kondensator nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei die Anode 10 bis 100 000 ppm Vanadium enthält.
9. Kondensator nach Anspruch 8, wobei die Anode 500 bis 10 000 ppm Vanadium enthält.

10. Kondensator nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei die Sperrschicht 10 bis 10 000 ppm Vanadium bezogen auf die gesamte Anodenmasse enthält.
11. Anode auf Basis Niob mit BIAS-unabhängiger Kapazität.
- 5 12. Anode auf Basis Niob enthaltend 10 bis 100 000 ppm Vanadium.
13. Anode nach Anspruch 11, enthaltend 10 bis 100 000 ppm Vanadium.
- 10 14. Anode auf Basis Niob und/oder Niob-Verbindungen enthaltend eine Oberflächenbeschichtung aus 10 bis 10 000 ppm Vanadium bezogen auf die Anode.
- 15 15. Pulver auf Basis Niob enthaltend 10 bis 100 000 ppm Vanadium.
16. Pulver auf Basis Niob enthaltend 500 bis 10 000 ppm Vanadium.
17. Verfahren zur Herstellung von Vanadium-haltigen Pulvern auf Basis Niob, dadurch gekennzeichnet, dass Vanadumpulver, Vanadiumoxid und/oder eine durch Hydrolyse oder thermisch zu Vanadiumoxid zersetzbare Vanadiumverbindung mit einem Niob-Metall-, einem Nioboxid- und/oder Nioboxidhydrat gemischt wird, die Mischung gegebenenfalls getrocknet und calciniert wird und das Mischoxid zum Vanadium-haltigen Niobsuboxid oder Niob-Metall reduziert und gegebenenfalls nitridiert wird.
- 20 18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion des Vanadium-haltigen Mischoxids zum Vanadiumhaltigem NbO₂ im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 1000 bis 1 500°C durchgeführt wird.
- 25 30

- 5 19. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Vanadiumhaltigen Nb_2O_5 bzw. NbO_2 mit, gegebenenfalls ebenfalls Vanadiumhaltigem, Niobpulver zum Vanadiumhaltigen NbO durch Erhitzen im Wasserstoffstrom oder Vakuum auf 900 bis 1 600°C durchgeführt wird.
- 10 20. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion des Vanadium-haltigen Nioboxides zum Niobmetall durch Erhitzen in Gegenwart von Magnesiumdampf unter Schutzgas-Atmosphäre durchgeführt wird.
- 15 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitridierung durch Erhitzen des Vanadium-haltigen Niobmetall- bzw. Niobsuboxid-Pulvers in Stickstoff-haltiger Atmosphäre durchgeführt wird.

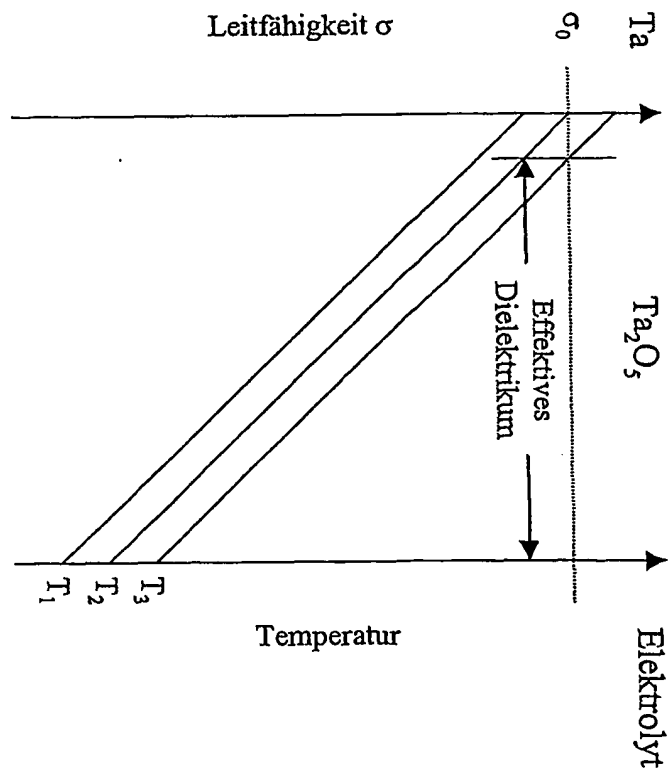


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 1 / P 01/06525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01G9/052

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01G B22F C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	-US 3 564 348 A (CHESELDINE DAVID M) 16 February 1971 (1971-02-16) column 2, line 70 - line 72	1
A	US 3 710 474 A (KELLY M ET AL) 16 January 1973 (1973-01-16) column 1, line 20 - line 38	1-17
A	US 3 984 208 A (ESCHER BALINT ET AL) 5 October 1976 (1976-10-05) claim 1	1-16
A	DE 26 36 279 B (STANDARD ELEKTRIK LORENZ AG) 8 June 1978 (1978-06-08) claim 1	1,6,12, 13,15,16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 2001

Date of mailing of the international search report

31/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goossens, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/06525

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3564348	A	16-02-1971	NONE	
US 3710474	A	16-01-1973	JP 54004886 B	12-03-1979
US 3984208	A	05-10-1976	FR 2218633 A1	13-09-1974
			DE 2405459 A1	29-08-1974
			GB 1467076 A	16-03-1977
			IT 1004907 B	20-07-1976
			NL 7400833 A , B,	21-08-1974
DE 2636279	B	08-06-1978	DE 2636279 B1	08-06-1978
			BR 7704632 A	16-05-1978
			ES 461531 A1	16-06-1978
			IT 1085251 B	28-05-1985
			JP 53040605 A	13-04-1978
			NL 7708675 A	14-02-1978

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PC 1 / EP 01/06525

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01G9/052

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01G B22F C22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 564 348 A (CHESELDINE DAVID M) 16. Februar 1971 (1971-02-16) Spalte 2, Zeile 70 - Zeile 72	1
A	US 3 710 474 A (KELLY M ET AL) 16. Januar 1973 (1973-01-16) Spalte 1, Zeile 20 - Zeile 38	1-17
A	US 3 984 208 A (ESCHER BALINT ET AL) 5. Oktober 1976 (1976-10-05) Anspruch 1	1-16
A	DE 26 36 279 B (STANDARD ELEKTRIK LORENZ AG) 8. Juni 1978 (1978-06-08) Anspruch 1	1,6,12, 13,15,16

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24. Oktober 2001

31/10/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goossens, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC 17 LP 01/06525

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3564348	A	16-02-1971	KEINE
US 3710474	A	16-01-1973	JP 54004886 B 12-03-1979
US 3984208	A	05-10-1976	FR 2218633 A1 13-09-1974 DE 2405459 A1 29-08-1974 GB 1467076 A 16-03-1977 IT 1004907 B 20-07-1976 NL 7400833 A , B, 21-08-1974
DE 2636279	B	08-06-1978	DE 2636279 B1 08-06-1978 BR 7704632 A 16-05-1978 ES 461531 A1 16-06-1978 IT 1085251 B 28-05-1985 JP 53040605 A 13-04-1978 NL 7708675 A 14-02-1978